

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012640232    \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1999-446336/199938  
XRAM Acc No: C99-131610  
XRPX Acc No: N99-333093

**Electrodeposition of a thin zinc oxide film on a conductive substrate**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )  
Inventor: SONODA Y  
Number of Countries: 028    Number of Patents: 004  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 935296	A2	19990811	EP 99102216	A	19990204	199938    B
JP 11286799	A	19991019	JP 9911291	A	19990120	200001
CN 1234454	A	19991110	CN 99107463	A	19990205	200012
<u>US 6133061</u>	A	20001017	US 99243456	A	19990203	200054

Priority Applications (No Type Date): JP 9911291 A 19990120; JP 9824207 A 19980205

**Patent Details:**

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 935296	A2	E	21	H01L-031/18	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT					
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
JP 11286799	A		13	C25D-009/04	
CN 1234454	A			C25D-003/54	
US 6133061	A			H01L-021/00	

Abstract (Basic): EP 935296 A2

NOVELTY - A thin zinc oxide film is Electro-deposited on a conductive substrate using a film deposition-preventing electrode to prevent film deposition on the substrate back surface.

DETAILED DESCRIPTION - A thin film of zinc oxide is Electro-deposited on a conductive substrate by including a film deposition-preventing electrode positioned in the aqueous electrolyte to prevent film deposition on the back surface of the substrate. Current is supplied such that the potentials of the deposition preventing electrode (P1), the substrate (P2) and the counter electrode (P3) satisfy the relationship: P3at leastP2at leastP1 or P3at mostP2at mostP3.

USE - In manufacture of zinc oxide reflective layers for photovoltaic solar cell elements.

ADVANTAGE - A low cost, mass production method provides a highly adherent zinc oxide coating with little or no backside coating.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows apparatus for forming the thin oxide film

Conductive substrate (203)  
Counter electrode (204)  
Film deposition preventing electrode (214)  
Heater (212)  
Thermometer (213)  
pp; 21 DwgNo 3/5

Title Terms: ELECTRODEPOSIT; THIN; ZINC; OXIDE; FILM; CONDUCTING; SUBSTRATE  
Derwent Class: L03; U12; X15

International Patent Class (Main): C25D-003/54; C25D-009/04; H01L-021/00; H01L-031/18

International Patent Class (Additional): C25D-005/02; H01L-031/0216; H01L-031/04; H01L-031/052; H01L-031/075

File Segment: CPI; EPI  
Manual Codes (CPI/A-N): L04-E05D  
Manual Codes (EPI/S-X): U12-A02A4D; X15-A02A  
Derwent Registry Numbers: 1520-P

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-286799

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

C 2 5 D 9/04

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

C 2 5 D 9/04

H 0 1 L 31/04

V

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-11291

(22) 出願日 平成11年(1999)1月20日

(31) 優先権主張番号 特願平10-24207

(32) 優先日 平成10(1998)2月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 園田 雄一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

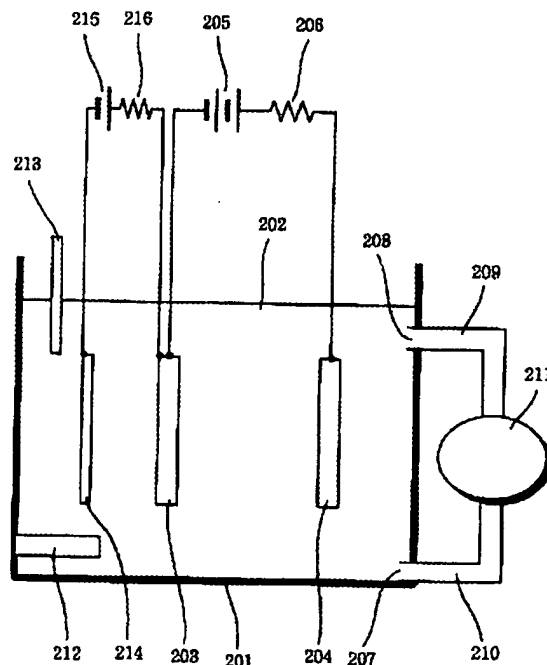
(54) 【発明の名称】 亜鉛薄膜の形成方法、それを用いた半導体素子基板の製造方法及び光起電力素子の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 基板裏面への膜付着を防止し得る水溶液から電解析出による酸化亜鉛薄膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 亜鉛イオンを含有する水溶液202中に裏面膜付着防止電極204を設け、電位の関係が、対向電極204>基板201>裏面膜付着防止電極214となるように通電することを特徴とする。

【効果】 太陽電池作製プロセスに応用することにより、太陽電池の短絡電流密度、変換効率の増加、さらに収率特性及び耐久性を向上させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも亜鉛イオンを含有してなる単数もしくは複数の水溶液に浸漬された導電性基板と、該水溶液の少なくとも一つの中に浸漬された対向電極との間に通電し、酸化亜鉛薄膜を前記導電性基板上に形成する方法において、

前記水溶液の少なくとも一つの中に1つ以上の裏面膜付着防止電極を浸漬し、裏面膜付着防止電極、前記導電性基板及び対向電極の位置の関係が、「対向電極>導電性基板>裏面膜付着防止電極」または「対向電極<導電性基板<裏面膜付着防止電極」となるように通電することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の形成方法。

【請求項2】 前記導電性基板と裏面膜付着防止電極間の印加電流の0.1%以上100%以下が、前記対向電極と導電性基板間の印加電流の絶対値以下となるように通電することを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛薄膜の形成方法。

【請求項3】 前記水溶液が硝酸イオンを含有し、更にサッカロースまたはデキストリンを含有することを特徴とする請求項1または2に記載の酸化亜鉛薄膜の形成方法。

【請求項4】 前記導電性基板として、予め酸化亜鉛薄膜を堆積した導電性基板を用いることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の酸化亜鉛薄膜の形成方法。

【請求項5】 ロールツーロール法により酸化亜鉛薄膜を連続成膜することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の酸化亜鉛薄膜の形成方法。

【請求項6】 前記裏面膜付着防止電極を、前記対向電極の巻き取り側部分に配置するように及び／又は対向電極よりも巻き取り側に配置することを特徴とする請求項5に記載の酸化亜鉛薄膜の形成方法。

【請求項7】 前記裏面膜付着防止電極と前記対向電極とを同一の水溶液中に浸漬することを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛薄膜の形成方法。

【請求項8】 前記裏面膜付着防止電極の前記導電性基板と対向する部分の面積が導電性基板の酸化亜鉛薄膜形成浴中に存在する領域の面積の50%以下であることを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛薄膜の形成方法。

【請求項9】 前記裏面膜付着防止電極の幅が前記導電性基板の幅の120%以下であることを特徴とする請求項5に記載の酸化亜鉛薄膜の形成方法。

【請求項10】 前記裏面膜付着防止電極と前記導電性基板との距離が10mm以上1000mm以下であることを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛薄膜の形成方法。

【請求項11】 前記裏面膜付着防止電極の長さが前記導電性基板の幅の10%以下であることを特徴とする請求項5に記載の酸化亜鉛薄膜の形成方法。

【請求項12】 導電性基板上に酸化亜鉛薄膜を有する半導体素子基板の製造方法であって、請求項1～11の

いずれかに記載の方法を用いた酸化亜鉛薄膜の形成工程を含むことを特徴とする半導体素子基板の製造方法。

【請求項13】 請求項12に記載の方法を用いて製造した半導体素子基板上に、半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする光起電力素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化亜鉛薄膜の形成方法、並びにそれを用いた半導体素子基板の製造方法及び光起電力素子の製造方法に関し、特に基板の片面にのみ酸化亜鉛薄膜を良好な状態で成膜する技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、水素化非晶質シリコン、水素化非晶質シリコンゲルマニウム、水素化非晶質シリコンカーバイド、微結晶シリコンまたは多結晶シリコンなどからなる半導体層を用いた光起電力素子の長波長における収集効率を改善するために、裏面（前記半導体層の光入射側と反対側の面）の反射層が利用されてきた。

【0003】かかる反射層としては、半導体材料のバンド端に近くその吸収の小さくなる波長、即ち800nmから1200nmで有効な反射特性を示すのが望ましい。この条件を十分に満たすのは、金、銀、銅、アルミニウムといった金属である。

【0004】また、光閉じ込めを行うために、所定の波長範囲で光学的に透明な凸凹層を設けることも行われている。一般的には前記金属層と半導体活性層の間に凸凹層を設けて、反射光を有効に利用して短絡電流密度 $J_{sd}$ を改善する。さらに、シャントパスによる特性低下を防止するため、この金属層と半導体層の間に導電性を示す透光性の材料による層、即ち透明導電層を設けることが行われている。極めて一般的にはこれらの層は、真空蒸着やスパッタといった方法にて堆積され、短絡電流密度 $J_{sd}$ にして1mA/cm<sup>2</sup>以上の改善を示している。

【0005】例えば、「29p-MF-22ステンレス基板上のa-SiGe太陽電池における光閉じ込め効果」（1990年秋季）第51回応用物理学学会学術講演会講演予稿集p747、あるいは、「P-IA-15a-SiC/a-Si/a-SiGe Multi-Bandgap Stacked Solar Cells With Bandgap Profiling, "Sannomiya et al., Technical Digest of the International PVSEC-5, Kyoto, Japan, p381, 1990には、銀原子から構成される反射層の反射率とテクスチャー構造について検討されている。これらの例においては、反射層を基板温度を変えた、銀の2層堆積とすることで有効な凸凹を形成し、その上に設けた酸化亜鉛層とのコンビネーションにて、光閉じ込め効

果による短絡電流の増大を達成したとしている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これらの光閉じ込め層として用いられる透明層は、抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法などによって堆積されているが、ターゲット材料などの作成コストが高いことや、真空装置の償却費が大きいことや、材料の利用効率が低いこと等が、これらの技術を用いる光起電力素子のコストを極めて高いものとして、太陽電池を産業的に応用しようとする上で大きな障害となっている。

【0007】このような課題を解決するための一つの方法として液相堆積法による酸化亜鉛作製技術（「水溶液電解によるZnO膜の作製」（1995年秋季）第65回応用物理学会学術講演会講演予稿集p410）が報告されている。

【0008】この方法によれば高価な真空装置、高価なターゲットが不要であるため、酸化亜鉛の製造コストを飛躍的に削減することができる。また大面積基板上にも堆積することができるため、太陽電池のような大面積光起電力素子には有望である。しかし、この電気化学的に酸化亜鉛を析出する方法は、以下の問題点を有している。

【0009】（1）導電性基体上に酸化亜鉛を電解析出するため、基体裏面への酸化亜鉛膜の付着があり、裏面での半田溶接性低下、接着剤の密着性の低下等の作業性悪化の原因となり得る。また、電解析出により酸化亜鉛膜を形成した基板を光起電力素子の製造工程に供給した際、真空装置内での脱ガスによる太陽電池特性低下を招く恐れがある。更に、ロール・ツー・ロール形式による後行程での摩擦係数のバラツキから搬送不具合が発生する可能性がある。

【0010】（2）特に、電流密度を上昇させたり、溶液の濃度を上げた場合には、堆積膜上にミクロンオーダーを超えるような針状や枝状や樹枝状などの形状をした異常成長が発生しやすく、この酸化亜鉛薄膜を光起電力素子の一部として用いた場合には、これらの異常成長が光起電力素子のシャントパスを誘発する原因となり得ると考えられる。

【0011】本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、低コストな技術である酸化亜鉛薄膜の電解析出方法による量産化技術を確立し、裏面に膜付着の少ない高性能かつ低コストな半導体素子基板を安定的に供給し、高性能かつ基板密着性に優れた形成方法を提供するものであり、これらの素子基板を光起電力素子に組み入れることにより、太陽光発電の本格的な普及に寄与することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも亜鉛イオンを含有して単数もしくは複数の水溶液に浸

漬された導電性基板と、該水溶液の少なくとも一つの中に浸漬された対向電極との間に通電し、酸化亜鉛薄膜を前記導電性基板上に形成する方法において、前記水溶液の少なくとも一つの中に1つ以上の裏面膜付着防止電極を浸漬し、該裏面膜付着防止電極、前記導電性基板及び対向電極の電位の関係が、「対向電極>導電性基板>裏面膜付着防止電極」または「対向電極<導電性基板<裏面膜付着防止電極」となるように通電することを特徴とする。

10 【0013】上記本発明の酸化亜鉛薄膜の形成方法によれば、導電性基板の裏面に回り込んだ酸化亜鉛を吸着、更には裏面に付着した酸化亜鉛をエッチングすることで、裏面への膜付着を防止しながら酸化亜鉛薄膜を形成できる。これにより、導電性基板裏面への膜付着を防止でき、半田溶接性、接着剤の密着性等が向上することによって後工程での作業性が向上する。

【0014】また、光起電力素子の製造に応用することにより、真空装置内での脱ガス、不純物の混入による太陽電池の特性低下の無い高性能な素子基板を効率的に製造できる。更に、ロール・ツー・ロール形式による連続成膜で光起電力素子とする際、搬送制御を容易に行うことができる。

【0015】本発明の酸化亜鉛薄膜の形成方法においては、導電性基板と裏面膜付着防止電極との間の印加電流（流れている電流）の絶対値が、対向電極と導電性基板との間の印加電流の0.1%以上100%以下となるように通電することが好ましい。これにより、効果的な裏面膜付着防止を行えと共に、膜厚分布の少ない酸化亜鉛薄膜を形成することができる。

30 【0016】また、前記亜鉛イオンを含む水溶液が硝酸イオンを含有し、更にサッカロースまたはデキストリンを含有することが好ましい。これにより、酸化亜鉛層に発生する異常成長を飛躍的に抑制することができ、また高濃度での成膜が容易にできるため、光閉じ込め層として好適なテクスチャー構造の酸化亜鉛薄膜を作成できる。さらに、光起電力素子の歩留まりを向上させ、密着性に優れた高性能な（短絡電流、変換効率の向上）光起電力素子を安定的に連続供給できる。

40 【0017】また、前記導電性基板として、予め酸化亜鉛薄膜を堆積した導電性基板を用いることも好ましい。予め堆積した酸化亜鉛薄膜上に酸化亜鉛を電気化学的な方法で形成することにより、比較的容易に異常成長の少ない酸化亜鉛薄膜を、効率良く均一に形成できる。予め酸化亜鉛薄膜を堆積する方法としてはスパッタリング法、真空蒸着法が好ましい。

【0018】また、ロール・ツー・ロール法を用いて基板を搬送しながら酸化亜鉛薄膜を連続成膜する場合には、裏面膜付着防止電極を、対向電極の後部（巻き取り側部分）と対向するように、及び／又は対向電極よりも巻き取り側に設置することが好ましい。これにより、電

極面積を最少にでき、作業性の向上につながると共に、膜の均一性を保つことができる。

【0019】なお、ロール・ツー・ロール法等を用いて基板を搬送しながら酸化亜鉛薄膜を形成する場合、裏面膜付着防止電極は対向電極と同一の水溶液（酸化亜鉛層形成浴）中に存在させることが好ましい。それにより、裏面に付着した酸化亜鉛薄膜が乾燥して剥がしにくくなったり、裏面に付着した酸化亜鉛薄膜が剥離して搬送ローラーに付着したりする可能性を排除することができる。

【0020】また、裏面膜付着防止電極の面積（導電性基板と対向する表面の面積）は、導電性基板の酸化亜鉛薄膜形成浴中に存在する領域の面積の50%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。それにより、膜の均一性を保つことができる。さらに、裏面膜付着防止電極の幅は、導電性基板の幅の120%以下であることが好ましい。それにより、膜の均一性を保つことができる。また、裏面膜付着防止電極には直径0.1mm〜3.0mm程度の筒状の酸化亜鉛成長（デンドライト成長）が生じる。かかる成長層と基板との接触に伴う基板の傷つきを防止するために、裏面膜付着防止電極と基板との距離は10mm以上であることが好ましく、膜の均一性を保つため1000mm以下であることが好ましい。また、デンドライト成長は裏面膜付着防止電極の前端（送り出し側部分）に発生しやすいので、裏面膜付着防止電極の長さは導電性基板の酸化亜鉛形成浴中に存在する領域の長さの100%以下であることが好ましい。裏面膜付着防止電極は必要に応じて複数設けることができる。なお、本明細書中で、特に断りのない限り、「長さ」方向は基板搬送方向であり、「幅」方向は基板搬送方向と直交方向である。

【0021】また、本発明の酸化亜鉛薄膜の形成方法を半導体素子基板若しくは光起電力素子の製造方法に適用することにより、品質が高く（短絡電流、変換効率、密着性に優れた）、電力コストが安い光起電力素子をロール・ツー・ロール方式において連続製造することが可能となる。特に酸化亜鉛薄膜の製造コストをスパッタリング法に比較して100分の1程度にすることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の酸化亜鉛薄膜の形成方法を好適に適用することのできる光起電力素子の一例の断面模式図を図1に示す。図中101は支持体（基板）、102は金属層、103は六方晶系多結晶からなる酸化亜鉛層、104は半導体層、105は透明導電性層、106は集電電極である。支持体（基板）101と金属層102が本発明でいう導電性基板（光反射性金属基板）を形成している。なお、透明基板側から光が入射する場合、基板を除く各層が逆の順番で形成される。

【0023】次に、上記光起電力素子の構成要素及びその製造方法等について説明する。

【0024】（支持体（基板））支持体（基板）101としては、金属層または導電性材料をコーティングした樹脂、ガラス、セラミックス等が用いられる。その表面には微細な凹凸を有してもよい。また、透明基板を用いて基板側から光が入射する構成としてもよい。

【0025】また、長尺な形状とすることによって連続成膜に対応させることができる。特にステンレス、ポリイミド等は可撓性を有するため支持体の材料として好適である。

10 【0026】（金属層）金属層102は電極としての役割と、基板101にまで到達した光を反射して半導体層104で再利用させる反射層としての役割がある。Al、Cu、Ag、Auなどを蒸着、スパッタ、電解析出、印刷等の方法で成膜することにより金属層102を形成する。

【0027】また、その表面に凹凸が存在することにより反射光の半導体層104内での光路長を延ばし、短絡電流を増大させることができる。基板101が導電性を有する場合には金属層は形成しなくてもよい。この場合、基板101が本発明でいう導電性基板となる。

20 【0028】（酸化亜鉛層）酸化亜鉛層（透明導電層）103は、入射光及び反射光の乱反射を増大し、半導体層104内での光路長を伸ばす役割を有する。また、金属層102の原子やイオンが半導体層104への拡散あるいはマイグレーションをおこし、光起電力素子がシャントすることを防止する役割を有する。さらに、酸化亜鉛層103に適度な抵抗を持たせることにより、半導体層104のピンホール等の欠陥によるショートを防止することができる。酸化亜鉛層103は金属層102と同様その表面に凹凸を有していることが好ましい。

30 【0029】本発明においては、酸化亜鉛層103は、装置コスト、材料コストの安価な以下に説明する電解析出法によって形成する。

【0030】（電解析出による酸化亜鉛層の形成方法）酸化亜鉛層は、例えば図2で示す酸化亜鉛薄膜形成装置を用いて形成することができる。図中201は耐腐食容器であり、電解析出用水溶液202として亜鉛イオンを含む水溶液が用いられる。亜鉛イオン濃度は、好ましくは0.002mol/l〜3.0mol/l、より好ましくは0.01mol/l〜1.5mol/l、さらに好ましくは0.05mol/l〜0.7mol/lである。

50 【0031】本発明において、水溶液202として硝酸イオン、亜鉛イオン、及びサッカロースまたはデキストリンを含む水溶液を用いることが好ましい。その場合の硝酸イオン濃度は、好ましくは0.004mol/l〜6.0mol/l、より好ましくは0.01mol/l〜1.5mol/l、さらに好ましくは0.1mol/l〜1.4mol/lである。また、サッカロースの濃度は好ましくは1g/l〜500g/l、より好ましく

は3g/l~100g/l、デキストリンの濃度は好ましくは0.01g/l~10g/l、より好ましくは0.025g/l~1g/lである。この様にすることで、光閉じ込め層として好適なテクスチャー構造の酸化亜鉛薄膜を効率よく形成できる。

【0032】導電性基板203及び亜鉛板(対向電極)204は電極であり両電極共に電析で成膜することが可能であるが、ここでは導電性基板203に成膜する。導電性基板203と亜鉛板204は、負荷抵抗206を経て電源205に接続されており、ほぼ一定の電流が流れるようにされている。電極電極204は必要に応じて複数設けることができる。ここでの電流は好ましくは0.1mA/cm<sup>2</sup>~100mA/cm<sup>2</sup>、より好ましくは1mA/cm<sup>2</sup>~30mA/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは3mA/cm<sup>2</sup>~15mA/cm<sup>2</sup>である。

【0033】図中214は本発明を実現する裏面膜付着防止電極であり、負荷抵抗215と電源216によって導電性基板203に対して負の電位に設定されている。裏面膜付着防止電極214と導電性基板203との間に流す電流は好ましくは-0.01mA/cm<sup>2</sup>~-80mA/cm<sup>2</sup>、より好ましくは-0.1mA/cm<sup>2</sup>~-15mA/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは-1mA/cm<sup>2</sup>~-10mA/cm<sup>2</sup>である。導電性基板203と裏面膜付着防止電極214との間の距離を50cm以下、好ましくは10cm以下とすることで、効率的な裏面膜付着防止を可能とする。この裏面膜付着防止電極214の材料はSUS、Zn、Ti、Pt等の導電性材料が好ましい。

【0034】図中212はヒーター、213は温度計である。溶液温度は50℃以上とすることで、異常成長の少ない均一な酸化亜鉛薄膜を効率よく形成できる。溶液全体を攪拌するために、溶液吸入口208、溶液射出口207、溶液循環ポンプ211、吸入溶液パイプ209、射出溶液パイプ210からなる溶液循環系を用いている。小規模な装置でなければ溶液循環系の代わりに磁気攪拌子を用いることができる。

【0035】(半導体層)半導体層104の材料としては、アモルファスあるいは微結晶のSi、C、Ge、またはこれらの合金が好適に用いられる。半導体層104には同時に、水素および/またはハロゲン原子が含有されることが好ましい。その好ましい含有量は0.1乃至40原子%である。半導体層104はさらに酸素、窒素などの不純物を含有してもよい。これらの不純物濃度は $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以下が望ましい。さらに半導体層104をp型半導体とするにはIII族元素、n型半導体とするにはV族元素を含有させることが好ましい。

【0036】半導体層104がpin接合を複数有するスタックセルの場合、光入射側に近いpin接合のi型半導体層はバンドギャップが広く、遠いpin接合になるに従いバンドギャップが狭くなるのが好ましい。ま

た、i型層の内部ではその膜厚の中央よりもp型層寄りにバンドギャップの極小値があるのが好ましい。

【0037】光入射側のドーパ層(p型層、n型層)は光吸収の少ない結晶性の半導体か、またはバンドギャップの広い半導体が適している。

【0038】半導体層104を形成する方法としては、マイクロ波(MW)プラズマCVD法、VHFプラズマCVD法またはRFプラズマCVD法が適している。

【0039】この半導体堆積技術としてはi型層としてGraded SiGeを用いてGe組成20~70at.%とする技術(特開平4-119843号公報)などを用いることができる。

【0040】(透明導電性層)透明導電性層105はその膜厚を適当に設定することにより反射防止膜の役割を兼ねることができる。この透明導電性層105はITO(インジウム錳酸化物)、ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の材料を、蒸着、CVD、スプレー、スピノン、浸漬などの方法を用いて成膜することにより形成される。これらの化合物に導電率を変化させる物質を含有させてもよい。

【0041】(集電電極)集電電極106は集電効率を向上させるために設けられる。その形成方法として、マスクを用いてスパッタによって集電パターンの金属を形成する方法や、集電性ペーストあるいは半田ペーストを印刷する方法、金属線を導電性ペーストで固着する方法などがある。

【0042】なお、必要に応じて光起電力素子の両面に保護層を形成することがある。同時に鋼板等の補強材を併用してもよい。

【0043】

【実施例】(実施例1)本実施例では図2に示される装置を用いて酸化亜鉛薄膜を形成した。導電性基板(負側の電極)203としては、厚さ0.12mm、幅50mm、長さ50mmのステンレス430BA板に、銅を2000Åスパッタしたものを用い、亜鉛板(正側の電極)204としては、厚さ1mm、幅50mm、長さ50mmの4-N(99.99%)の亜鉛板を使用した。更に裏面膜付着防止電極214として、厚さ1.0mm、幅50mm、長さ50mmのステンレス304板を用いた。基板203、電極214間距離は20mmとした。水溶液202は、80℃、0.15mol/lの硝酸亜鉛水溶液とした。電流は、負側の電極203をアースとして、正側の電極204と負側の電極203との間に3.0mA/cm<sup>2</sup>(0.3A/dm<sup>2</sup>:75mA)、更に裏面膜付着防止電極214が、より一電位となるよう、負側の電極203と裏面膜付着防止電極214との間に-0.1mA/cm<sup>2</sup>(-0.01A/dm<sup>2</sup>: -2.5mA)、-0.5mA/cm<sup>2</sup>(-0.05A/dm<sup>2</sup>: -12.5mA)、-1.0mA/cm<sup>2</sup>(-0.1A/dm<sup>2</sup>: -25mA)、-3.0mA/cm<sup>2</sup>(-0.3A/dm<sup>2</sup>: -75mA)を通電

し、電解析出を行なった。

【0044】負極203に得られた酸化亜鉛薄膜を、光学特性（日本分光（株）V-570）の波形から光干渉法を用いて膜厚を調べ、更に負極203への裏面膜付着状態（裏面回り込み）を目視にて確認した。結果を表1に示す。

【0045】（実施例1）80℃、0.15mol/lの酢酸亜鉛水溶液を用いて、電流は負側の電極203をアースとして、正側の電極204と負側の電極203との間に1.0mA/cm<sup>2</sup>（0.1A/dm<sup>2</sup>：25mA）、更に裏面膜付着防止電極214が、より-電位となるよう、負側の電極203と裏面膜付着防止電極214との間に-0.1mA/cm<sup>2</sup>（-0.01A/dm<sup>2</sup>：-2.5mA）、-0.5mA/cm<sup>2</sup>（-0.05A/dm<sup>2</sup>：-12.5mA）、-1.0mA/cm<sup>2</sup>（-0.1A/dm<sup>2</sup>：-25mA）、-3.0mA/cm<sup>2</sup>（-0.3A/dm<sup>2</sup>：-75mA）を通電し、電解析出を行なった。以下は実施例1と同様に電解析出を行なった。

【0046】負極203に得られた酸化亜鉛薄膜を、光学特性（日本分光（株）V-570）の波形から光干渉法を用いて膜厚を調べ、更に負極203への裏面膜付着状態を目視にて確認した。結果を表1に示す。

【0047】（実施例2）本実施例では図3に示される装置を用いて酸化亜鉛薄膜を形成した。図3に示される装置は電源の極性が異なる点以外は図2に示される装置と同様である。導電性基板（正側の電極）203としては、厚さ0.12mm、幅50mm、長さ50mmのステンレス430BA板に、銅を2000Åスパッタしたものを用い、亜鉛板（負側の電極）204としては、厚さ1mm、幅50mm、長さ50mmの4-Nの亜鉛を使用した。更に裏面膜付着防止電極214として、厚さ1.0mm、幅50mm、長さ50mmのステンレス304板を用いた。基板203、電極214間距離は20mmとした。水溶液202は、80℃、0.2mol/lのアンモニア水溶液に、0.05mol/lの酸化亜鉛を添加したものとした。電流は、正側の電極203をアースとして、正側の電極203と負側の電極204との間に-3.0mA/cm<sup>2</sup>（-0.3A/dm<sup>2</sup>：-75mA）、更に裏面膜付着防止電極214が、より+電位となるよう、正側の電極203と裏面膜付着防止電極214との間に0.1mA/cm<sup>2</sup>（0.01A/dm<sup>2</sup>：2.5mA）、0.5mA/cm<sup>2</sup>（0.05A/dm<sup>2</sup>：12.5mA）、1.0mA/cm<sup>2</sup>（0.1A/dm<sup>2</sup>：25mA）、3.0mA/cm<sup>2</sup>（0.3A/dm<sup>2</sup>：75mA）を通電し、電解析出を行なった。

【0048】正極204に得られた酸化亜鉛薄膜を、光学特性（日本分光（株）V-570）の波形から光干渉法を用いて膜厚を調べ、更に正極203への裏面膜付着

状態を目視にて確認した。結果を表1に示す。

【0049】（比較例1）裏面膜付着防止電極214を用いなかったこと以外は実施例1と同様に電解析出を行った。

【0050】負極203に得られた酸化亜鉛薄膜を、光学特性（日本分光（株）V-570）の波形から光干渉法を用いて膜厚を調べ、更に負極203への裏面膜付着状態を目視にて確認した。結果を表1に示す。表1から以下のことが言える。

【0051】すなわち、裏面膜付着防止電極214を設け、対向電極204及び導電性基板203との電位差の関係が、「対向電極>導電性基板>裏面膜付着防止電極」、または「対向電極<導電性基板<裏面膜付着防止電極」となるように通電することで、導電性基板の裏面への回り込みを防止できる。また、導電性基板と裏面膜付着防止電極との間の印加電流の絶対値を、対向電極と導電性基板間の印加電流の絶対値より小さくすることで、成膜面に膜厚分布の少ない、効果的な裏面膜付着防止を行える。

【0052】（実施例4）本実施例では図2に示される装置を用いて酸化亜鉛薄膜を形成した。負側の電極203としては、厚さ0.12mm、幅50mm、長さ50mmのステンレス430BA板に、銅を2000Åスパッタしたものを用い、正側の電極204としては、厚さ1mm、幅50mm、長さ50mmの4-Nの亜鉛板を使用した。更に裏面膜付着防止電極214として、厚さ1.0mm、幅40mm、長さ40mmのステンレス304板を用いた。基板203、電極214間距離は30mmとした。水溶液202は、85℃、0.2mol/lの硝酸亜鉛水溶液とした。電流は、負側の電極203をアースとして、正側の電極204と負側の電極203との間に3.0mA/cm<sup>2</sup>（0.3A/dm<sup>2</sup>：75mA）、更に裏面膜付着防止電極214が、より-電位となるよう、負側の電極203と裏面膜付着防止電極214との間に-0.1mA/cm<sup>2</sup>（-0.01A/dm<sup>2</sup>：-1.6mA）を通電し、電解析出を行なった。

【0053】負極203に得られた酸化亜鉛薄膜の異常成長の数を目視により測定した（3cm×3cmの範囲）。更に、SEM観察（日立製作所S-4500）により、異常成長の数を10mm×10mmの範囲で数えた。また作成したサンプルを基板ごとに折り曲げ剥離試験を行った。その結果を表2に示す。

【0054】（実施例5）水溶液として、85℃、0.2mol/lの硝酸亜鉛水溶液にサッカロースを12g/l添加した以外は実施例4と同様に電解析出を行った。

【0055】負極203に得られた酸化亜鉛薄膜の異常成長の数を目視により測定した（3cm×3cmの範囲）。更に、SEM観察（日立製作所S-4500）により、異常成長の数を10mm×10mmの範囲で数え



11

た。また作成したサンプルを基板ごとに折り曲げ剥離試験を行った。その結果を表2に示す。

【0056】(実施例1)水溶液として、85℃、0.2mol/lの硝酸亜鉛水溶液にデキストリンを0.1g/l添加した以外は実施例4と同様に電解析出を行った。

【0057】負極203に得られた酸化亜鉛薄膜の異常成長の数を目視により測定した(3cm×3cmの範囲)。更に、SEM観察(日立製作所S-4500)により、異常成長の数を10mm×10mmの範囲で数えた。また作成したサンプルを基板ごとに折り曲げ剥離試験を行った。その結果を表2に示す。

【0058】(実施例1)負側の電極203として、厚さ0.12mm、幅50mm、長さ50mmのステンレス430BA板に、銅を2000Åスパッタし、さらにZnOを1000Åしたものを用いた以外は実施例4と同様に電解析出を行った。

【0059】負極203に得られた酸化亜鉛薄膜の異常成長の数を目視により測定した(3cm×3cmの範囲)。更に、SEM観察(日立製作所S-4500)により、異常成長の数を10mm×10mmの範囲で数えた。また作成したサンプルを基板ごとに折り曲げ剥離試験を行った。その結果を表2に示す。表2から以下のことが言える。

【0060】すなわち、デキストリン、サッカロースの添加により、異常成長が大幅に減少するとともに、密着性の向上した酸化亜鉛薄膜を得ることができる。また、下引きにZnOを用いることにより、より密着性の向上した酸化亜鉛薄膜を得ることができる。

【0061】(実施例1)本実施例では、先ず図2に示される装置を用いて酸化亜鉛薄膜を形成した。負側の電極203としては、厚さ0.12mm、幅50mm、長さ50mmのステンレス430BA板に、銅を2000Åスパッタしたものをを用いた。正側の電極204としては、厚さ1mm、幅50mm、長さ50mmの4-Nの亜鉛板を使用した。更に裏面膜付着防止電極214として、厚さ1.0mm、幅40mm、長さ40mmのステンレス304板を用いた。基板203、電極214間距離は30mmとした。溶液202としては、80℃、0.2mol/lの硝酸亜鉛水溶液にデキストリン0.1g/lを添加したものをを用いた。電流は、負側の電極203をアースとして、正側の電極204と負側の電極203との間に4.0mA/cm<sup>2</sup>(0.4A/dm<sup>2</sup>:100mA)、更に裏面膜付着防止電極214が、より一電位となるよう負側の電極203と裏面膜付着防止電極214との間に-0.8mA/cm<sup>2</sup>(-0.08A/dm<sup>2</sup>: -1.8mA)を通電し、電解析出を行なった。

【0062】以上のよにして酸化亜鉛薄膜を形成した基板上に、半導体層としてCVD法により、n型非晶質

12

シリコン(a-Si)を200Å、ノンドープ(i型)非晶質シリコン(a-Si)を2000Å、p型微結晶シリコン(μc-Si)を140Åの順に堆積した。さらに酸素雰囲気中の加熱蒸着でITOを650Å蒸着し、反射防止効果のある上部電極としての透明導電性層とした。この上に銀からなるグリッドを加熱蒸着により堆積して上部取り出し電極(集電電極)とし、光起電力素子とした。

【0063】ソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、表面温度25℃)を用いてこの素子の短絡電流密度、光電変換効率を測定した。さらに、この素子に対し加速試験としてHH試験(温度85℃湿度85%の環境下に1000時間放置)を行い、光電変換効率の劣化率を測定した。以上の結果を表3に示す。

【0064】(比較例2)裏面膜付着防止電極214を用いずに酸化亜鉛薄膜の形成を行った以外は実施例8と同様に光起電力素子を作製した。

【0065】ソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、表面温度25℃)を用いてこの素子の短絡電流密度、光電変換効率を測定した。さらに、この素子に対し加速試験としてHH試験(温度85℃湿度85%の環境下に1000時間放置)を行い、光電変換効率の劣化率を測定した。以上の結果を表3に示す。

【0066】(実施例9)負側の電極203として、厚さ0.12mm、幅50mm、長さ50mmのステンレス430BA板に、アルミニウムを2000Åスパッタし、さらにZnOを1000Åしたものを用いて酸化亜鉛薄膜の形成を行った以外は実施例8と同様に光起電力素子を作製した。

【0067】ソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、表面温度25℃)を用いてこの素子の短絡電流密度、光電変換効率を測定した。さらに、この素子に対し加速試験としてHH試験(温度85℃湿度85%の環境下に1000時間放置)を行い、光電変換効率の劣化率を測定した。以上の結果を表4に示す。

【0068】(比較例3)裏面膜付着防止電極214を用いずに酸化亜鉛薄膜の形成を行った以外は実施例9と同様に光起電力素子を作製した。

【0069】ソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、表面温度25℃)を用いてこの素子の短絡電流密度、光電変換効率を測定した。さらに、この素子に対し加速試験としてHH試験(温度85℃湿度85%の環境下に1000時間放置)を行い、光電変換効率の劣化率を測定した。以上の結果を表4に示す。

【0070】表3及び表4より以下のことが言える。すなわち、裏面膜付着防止電極を用いた系で酸化亜鉛薄膜を形成した基板を用いることにより、優れた短絡電流密度及び光電変換効率を示し、光電変換効率の劣化率の小さい光起電力素子を得ることができる。

【0071】(実施例10)ロール状のSUS430B

Aにロール対応のDCマグネトロンスパッタ装置により金属層としてアルミニウム2000Å堆積し、その上に同様のロール対応のDCマグネトロンスパッタ装置により1000Åの酸化亜鉛薄膜を堆積した支持体ロール403上に、図4に示すロール・ツー・ロール装置を用いて酸化亜鉛薄膜を形成した。

【0072】支持体ロール403は送り出しローラー401から搬送ローラー104、酸化亜鉛層形成槽411及び水洗槽414を経て巻き取りローラー402に巻き取られる。酸化亜鉛層形成浴407は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩70g、デキストリン0.5gを含んでおり、浴中を攪拌するために液循環処理がなされている。浴407の液温は85℃の温度に保たれており、pHは4.0〜6.0に保持される。浴407中には対向電極410としての裏面をバフ研磨した幅120mm、長さ1500mmの亜鉛板及び裏面膜付着防止電極（ステンレス304板 幅130mm、長さ50mm）408が設けられている。負側の電極となる支持体ロール（幅120mm、浴中長さ3000mm）403をアースとして、正側の電極となる対向電極410と負側の電極403との間に50mA/cm<sup>2</sup>（0.5A/dm<sup>2</sup>：9000mA）更に裏面膜付着防止電極408が、より一電位となるよう、支持体ロール（負側の電極）403と裏面膜付着防止電極408との間（電極403、電極408間距離20mm）に-0.8mA/cm<sup>2</sup>（-0.08A/dm<sup>2</sup>：-52mA）を通電し、電解析出を行なった。この時、裏面膜付着防止電極408を対向電極410より後部に設置することにより、電極面積を最小にでき、作業性の向上につながる。なお、図4中、409、412は電源、413は水洗浴、415は水洗シャワー、416は乾燥炉、417は赤外線ヒーターである。

【0073】膜形成速度は30Å/secであり、支持体ロール403の裏面に酸化亜鉛薄膜が堆積することなく、膜厚2ミクロンの酸化亜鉛薄膜が形成された。

【0074】以上のようにして酸化亜鉛薄膜を形成した支持体ロール403上に、トリプル構造の半導体層をロール対応のCVD装置にて形成した。まず、シランとフォスフィンと水素の混合ガスを用い、基板とした支持体ロール403上に形成したアルミニウムの金属層と酸化亜鉛層を340℃に加熱し、400WのRFパワーを投入してn型層を形成し次にシランとゲルマンと水素の混合ガスを用い、基板温度を450℃としてマイクロ波パワーを投入してi型層を形成し、更に基板温度を250℃として、三フッ化ボロンとシランと水素の混合ガスを用いてp型層を形成し、ボトムpin層とした。続いてi型層におけるシランとゲルマンの混合比を増やし、同様の手順にて、ミッドpin層を形成し、更に同様の手順でi型層をシランと水素を用いて堆積してトップpin層を形成した。その後、ロール対応スパッタ装置に

てITOを透明導電性層として堆積せしめた。しかるのち、銀ペーストで集電電極を作成し、図1に示したような構成の光起電力素子を得た。

【0075】ソーラーシュミレーター（AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、表面温度25℃）を用いてこの素子の短絡電流密度、光電変換効率を測定した。さらに、この素子に対し加速試験としてHH試験（温度85℃湿度85%の環境下の環境試験箱に1000時間投入）を行い、光電変換効率の劣化率を測定した。

【0076】また、ロール対応の半導体形成装置及び透明電極形成装置での100m成膜中の搬送NG（端部が基準値より±3mmズレることによる非常停止）は0回であった。以上の結果を表5、表6に示す。

【0077】（比較例4）裏面膜付着防止電極408を用いずに支持体ロール403上に酸化亜鉛薄膜の形成を行った以外は実施例10と同様に光起電力素子を作製した。

【0078】ソーラーシュミレーター（AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、表面温度25℃）を用いてこの素子の短絡電流密度、光電変換効率を測定した。さらに、この素子に対し加速試験としてHH試験（温度85℃湿度85%の環境下の環境試験箱に1000時間投入）を行い、光電変換効率の劣化率を測定した。

【0079】また、ロール対応の半導体形成装置及び透明電極形成装置での100m成膜中の搬送NG（端部が基準値より±3mmズレることによる非常停止）は18回であった。以上の結果を表5に示す。

【0080】（実施例11）ロール状に構成されたステンレス430BAの薄板を支持体として適用した、本発明に基づく実施例を図5に示す。図中501は送り出しローラーであって、支持体ロールであるステンレス薄板503を送り出し、最終的に巻き取りローラー502に巻き取る。送り出しローラー501と巻き取りローラー502の間には、脱脂槽506、水洗槽508、蝕刻槽510、水洗槽512、金属層形成槽514、水洗槽518、温水槽520、酸化亜鉛層形成槽523、水洗槽529、乾燥炉531が順次設けられている。それぞれの槽内には、支持体ロール503の搬送経路をコントロールするためのローラー504が設けられている。支持体ロール503のプロセススピードは200cm/minとした。支持体ロール503に掛かる張力は50kgfとした。張力は巻き取りローラー502に組み込まれた不図示の張力調整クラッチによって制御される。

【0081】まずオイルで防錆された支持体ロール503は脱脂槽506にてオイル分を脱脂される。脱脂浴505は、水1リットル中に硫酸60ミリリットルと塩酸（37%塩化水素（以下同様））70ミリリットルを含んでなる水溶液である。浴505の温度は室温とする。しかるのち支持体ロール503は搬送ローラー504を経て、水洗槽508に搬送され、水洗浴509及び水洗

15

シャワー507にて水が十分に行なわれる。水洗シャワーの水量は最低毎分1リットルであることが好ましい。

【0082】次に支持体ロール503は、搬送ローラー504を経て、酸性蝕阻槽510に搬送される。蝕刻浴511は、フッ酸(4%フッ酸水素(以下同様))3、酢酸1を混合したものである。浴511の温度は室温とする。更に脱脂浴の水洗槽508と同様の水洗槽512に搬送される。本工程の金属層形成浴515がアルカリ性であるから、ここでの水洗シャワー507は弱アルカリのシャワーとすることも可能である。

【0083】次に支持体ロール503は搬送ローラー504を経て、金属層形成槽514に搬送され、ここで金属層が形成される。金属層形成浴515は水1リットル中に、ピロリン酸銅80g、ピロリン酸カリウム300g、アンモニア水6ミリリットル(比重0.88)、硝酸カリウム10gからなる。浴515の温度は50℃～60℃で制御する。pHは3.2～8.8の範囲に入るようにする。陽極(対向電極)516には銅板を用い電源517と接続する。本装置にては支持体ロール503が接地電位とされているので、陽極516の銅板での電流を読んで層形成を制御する。本例では電流密度3A/dm<sup>2</sup>とした。また、層形成速度は60Å/secであり、金属層形成浴中で形成された金属層の層厚は4000Åであった。

【0084】その後、水洗槽508と同様の水洗槽518で水洗された後、支持体ロール503は搬送ローラー504を経て純水をヒーター522で80℃に加熱した温水浴521を有する水槽520で加熱されたのち、搬送ローラー504を経て、酸化亜鉛層形成槽523に搬送される。酸化亜鉛層形成浴524は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩10g、デキストリン0.1gを含んでなり、浴中を攪拌するために空気攪拌がなされている。液温は85℃の温度に保たれており、pHは4.0～6.4に保持される。浴524中には対向電極528としての表面をバフ研磨した幅120mm、長さ1500mmの亜鉛板及び幅130mm、長さ40mmのステンレス304板からなる裏面膜付着防止電極525が設けられている。負側の電極となる支持体ロール(幅120mm、浴中長さ3100mm)503をアースとして、電源527により、3側の対向電極528と負側の電極503との間に5.1mA/cm<sup>2</sup>(0.5A/dm<sup>2</sup>:9000mA)、更に裏面膜付着防止電極525が、より一電位となるよう、電源526により負側の電極503と裏面膜付着防止電極525との間(電極503、電極525間距離15mm)に-0.8mA/cm<sup>2</sup>(-0.08A/dm<sup>2</sup>: -41.6mA)を通電し、電解析出を行なう。

【0085】膜形成速度は50Å/secであり、支持体ロール503の裏面に酸化亜鉛薄膜が堆積することな

16

く、膜厚1.5ミクロンの酸化亜鉛薄膜が形成された。

【0086】その後水洗槽508と同様の水洗槽529で水洗された後、支持体ロール503は搬送ローラー504を経て、乾燥炉531に送られる。乾燥炉531は不図示の温風ノズルと赤外線ヒーター532を有しており、温風は流水も同時に行なう。温風ノズルからの温風は80℃に制御し、赤外線ヒーターは200℃に制御した。

【0087】このようにして乾燥工程を経た支持体ロール503は、支持体101上に金属層102及び酸化亜鉛層103を形成したもの(図1参照)として巻き取りローラー502に巻き取られる。

【0088】尚、金属層形成槽514、酸化亜鉛層形成槽523は空気攪拌とし、またいずれも、ガラス電極を用いた温度補正を内蔵したpH計にて常時浴のpH、伝導度をモニターし、金属層形成槽514ではアンモニアを追加し、酸化亜鉛層形成槽523では適時硝酸を追加して浴のpHを制御した。

【0089】以上のようにして金属層及び酸化亜鉛薄膜を形成した支持体ロール503上に、トリプル構造の半導体層をロール対応のCVD装置にて形成した。まずシランとフォスフィンと水素の混合ガスを用い、基板とした支持体ロール503上に形成した金属層と酸化亜鉛層を340℃に加熱し、400WのRFパワーを投入してn型層を形成し、次にシランとゲルマンと水素の混合ガスを用い、基板温度を450℃としてマイクロ波パワーを投入してi型層を形成し、更に基板温度を250℃として、三フッ化ボロンとシランと水素の混合ガスを用いてp型層を形成し、ボトムpin層とした。続いてi型層におけるシランとゲルマンの混合比を増やし、同様の手順にて、ミドルpin層を形成し、更に同様の手順でi型層をシランと水素を用いて堆積してトップpin層を形成した。この後、ロール対応スパッタ装置にてITOを透明導電性層として堆積せしめた。しかるのち、銀ペーストで集電電極を作成し、図1に示したような構成の光起電力素子を得た。

【0090】ソーラーシュミレーター(AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、表面温度25℃)を用いてこの素子の短絡電流密度、光電変換効率を測定した。さらに、この素子に加速試験としてHH試験(温度85℃湿度85%の環境下の環境試験箱に1000時間投入)を行い、光電変換効率の劣化率を測定した。

【0091】また、ロール対応の半導体形成装置及び透明電極形成装置での100m成膜中の搬送NG(端部が基準値より±3mmズれることによる非常停止)は0回であった。以上の結果を表7に示す。

【0092】表5、表6、表7より以下のことが言える。すなわち、本発明の酸化亜鉛薄膜形成方法は、ロール・ツー・ロール方式においても、搬送NGがなく、短絡電流、光電変換効率、さらには信頼性の改善に充分に

10

20

30

40

50

効果がある。

【0093】

\*【表1】

\*

		実施例1				実施例2				実施例3				比較例1
電極214と電極203との間を通電電流		-0.1 nA/cm <sup>2</sup>	-0.5 (nA/cm <sup>2</sup> )	-1.0 (nA/cm <sup>2</sup> )	-3.0 (nA/cm <sup>2</sup> )	-0.1 (nA/cm <sup>2</sup> )	-0.5 (nA/cm <sup>2</sup> )	-1.0 (nA/cm <sup>2</sup> )	-3.0 (nA/cm <sup>2</sup> )	0.1 (nA/cm <sup>2</sup> )	0.5 (nA/cm <sup>2</sup> )	1.0 (nA/cm <sup>2</sup> )	3.0 (nA/cm <sup>2</sup> )	なし
膜厚 (Å)	Front	12300	12000	11900	7300	4400	3950	3800	1000	8000	7700	7900	5500	12500
	Center	12010	12060	11980	11900	4000	4030	3850	3600	8000	7800	8030	7500	12100
	Rear	12500	11960	12050	8000	3800	4000	3900	1550	8130	8010	8010	3200	12000
裏面回り込み		△	△	○	○	△	○	○	○	△	△	○	○	×

×: 比較例1と同程度の回り込み量

△: 比較例1より回り込み量少ない

○: 回り込みなし

【0094】

※20※【表2】

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
異常成長数 (目視)	500	0	0	0
異常成長数 (SEM)	1200	22	19	2
(180°) 折り曲げ テスト	曲げ部分で剥離が 始まり曲げ戻して 殆ど剥離	剥がれはないが、 0.3mm程度の 亀裂あり	剥がれはないが、 0.4mm程度の 亀裂あり	剥がれ、亀裂なし

【0095】

★ ★【表3】

	実施例8	比較例2
短絡電流 (比較例2との相対比較)	1.05	1
光電変換効率 (比較例2との相対比較)	1.21	1
HH試験による 光電変換効率低下率 (%)	10	43

【0096】

☆ ☆【表4】

	実施例9	比較例3
短絡電流 (比較例3との相対比較)	1.07	1
光電変換効率 (比較例3との相対比較)	1.28	1
HH試験による 光電変換効率低下率 (%)	3	28

【0097】

◆ ◆【表5】

	実施例10	比較例4
短絡電流 (比較例4との相対比較)	1.05	1
光電変換効率 (比較例4との相対比較)	1.25	1
HH試験による 光電変換効率低下率(%)	4	30
搬送NG(100m)	0回	18回

【0098】

\*10\*【表6】

	実施例10	実施例9
短絡電流 (実施例9との相対比較)	1	1
光電変換効率 (実施例9との相対比較)	0.98	1
HH試験による 光電変換効率低下率(%)	4	3

【0099】

※ ※【表7】

	実施例11	実施例9
短絡電流 (実施例9との相対比較)	0.99	1
光電変換効率 (実施例9との相対比較)	1	1
HH試験による 光電変換効率低下率(%)	11	10

【0100】

【発明の効果】本発明によれば、水溶液から電解析出により基板裏面への膜着を防止しながら酸化亜鉛薄膜を形成できる。そして、この酸化亜鉛薄膜作成技術を裏面反射層として太陽電池作成プロセスに導入することにより、太陽電池の短絡電流密度、光電変換効率の増加、さらに収率特性及び耐久性を向上させる。また、スパッタ法や蒸着法と比べて材料コスト、ランニングコストが非常に有利(約100分の1のコスト)であるため、太陽光発電の本格的な普及に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化亜鉛薄膜の形成方法を好適に適用することのできる光電変換素子の一例の断面模式図である。

【図2】本発明の第一実施例で用いた酸化亜鉛薄膜の形成装置の概略構成図である。

【図3】本発明の別の実施例で用いた酸化亜鉛薄膜の形成装置の概略構成図である。

【図4】本発明の別の実施例で用いた酸化亜鉛薄膜の形成装置の概略構成図である。

【図5】本発明の別の実施例で用いた酸化亜鉛薄膜の形成装置の概略構成図である。

【符号の説明】

101 支持体(基板)

102 金属層

★103 酸化亜鉛層

104 半導体層

105 透明導電性層

106 集電電極

30 201 耐腐食容器

202 電解析出用水溶液

203 導電性基板

204 亜鉛板

205、215 電源

206、216 負荷抵抗

207 射出口

208 吸入口

209 吸入溶液パイプ

210 射出溶液パイプ

211 溶液循環ポンプ

212 ヒーター

213 温度計

214 裏面膜付着防止電極

401、501 送り出しローラー

402、502 巻き取りローラー

403、503 支持体ロール

404、504 搬送ローラー

521 温水浴

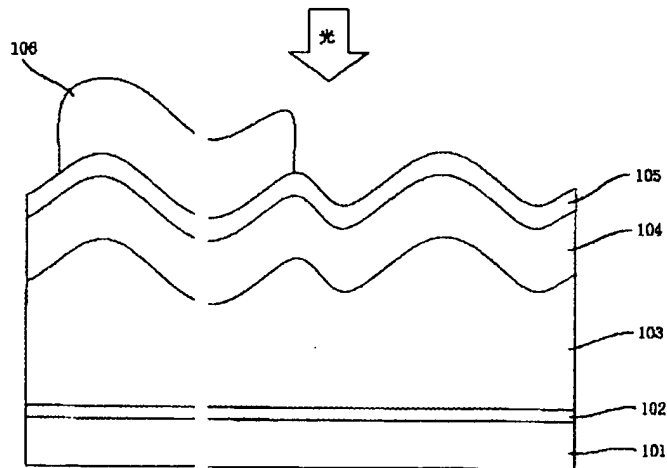
520 温水槽

★50 407、524 酸化亜鉛層形成浴

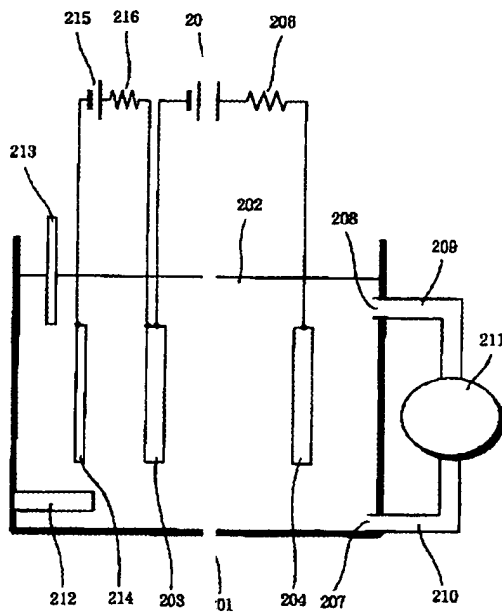
21  
 408、525 裏面 剥付着防止電極  
 409、412、517、526、527 電源  
 410、516、528 対向電極  
 411、523 酸化 鉛層形成槽  
 413、509 水洗槽  
 414、508、518、529 水洗槽  
 415、507 水洗 パワー  
 416、531 乾燥

22  
 417、532 赤外線ヒーター  
 505 脱脂浴  
 506 脱脂槽  
 510 蝕刻槽  
 511 蝕刻浴  
 514 金属層形成槽  
 515 金属層形成浴  
 522 ヒーター

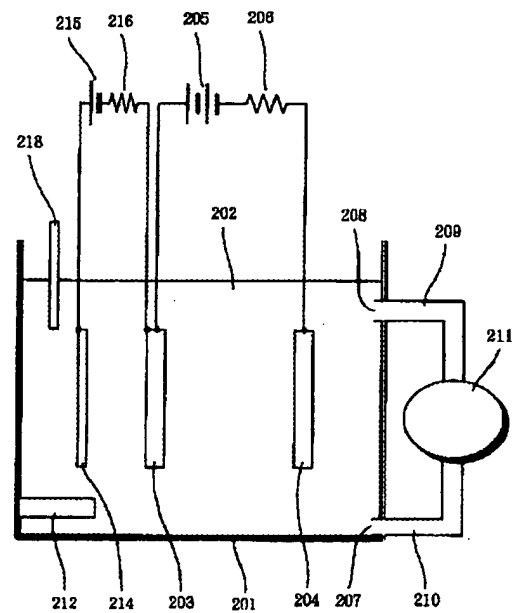
【図1】



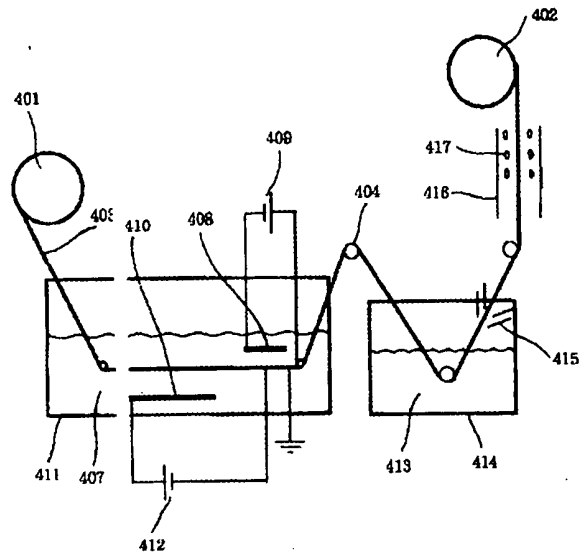
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

